

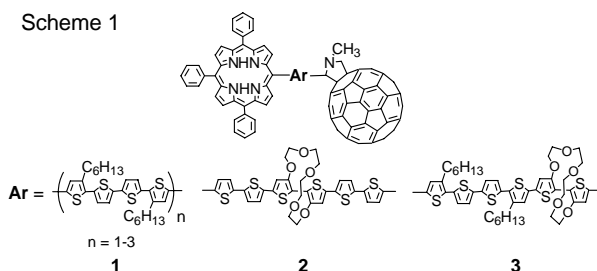
4B15

錯形成によるオリゴチオフェン分子ワイヤーの機能コントロール

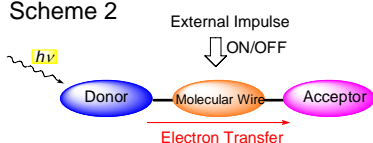
(広島大院工¹, 阪大産研², 東北大多元研³) 蔵田朝之¹, 大池拓郎¹, 瀧宮和男¹, 大坪徹夫¹, 安蘇芳雄², 張慧敏³, 荒木保幸³, 伊藤攻³

【序】電子・エネルギーの流れの制御機能を有する分子ワイヤーは、情報の授受・変換を行う将来の単一分子エレクトロニクス of 要となるもので極めて興味深い。我々は以前に、ポルフィリン/オリゴチオフェン/フラーレン三元系化合物 **1** において、ポルフィリン部からフラーレン部へ光誘起電子移動が起こり、オリゴチオフェンが良好な分子ワイヤーとして機能することを報告している^[1]。さらに発展した研究として、外部刺激を加えることで分子ワイヤーを経由する光誘起電子移動を制御する機能（ゲート機能）が付与された分子ワイヤーの開発を目指し、オリゴチオフェン部にポリエーテル鎖を対称、非対称に架橋した **2,3** を合成した^[2,3] (Scheme 1)。その光化学特性の測定において、錯形成により、ドナーであるポルフィリン部からアクセプターであるフラーレン部への光誘起電子移動の制御を評価した (Scheme 2)。

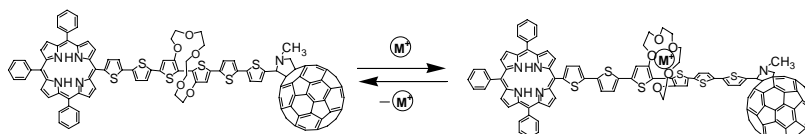
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



【結果】対称、非対称に架橋した **2,3** はすでに報告した方法に従って合成した^[2,3]。対称系 **2** の電子吸収スペクトルから基底状態において 3 つの発色団間に電子的相互作用がほとんど無いことが示唆された。次に、対称系 **2** にNa⁺を徐々に加えるとオリゴチオフェン部由来の吸収強度が減少した (Figure 1)。また、対称系 **2** のオリゴチオフェン部のみの化合物にNa⁺を徐々に加えると、オリゴチオフェン部由来の吸収強度の減少、短波長シフトが観測された (Figure 2)。これらの結果より、クラウンエーテル部の錯形成により、オリゴチオフェン部にねじれが生じ、構造変化が起こっていることが示唆される (Scheme 3)。

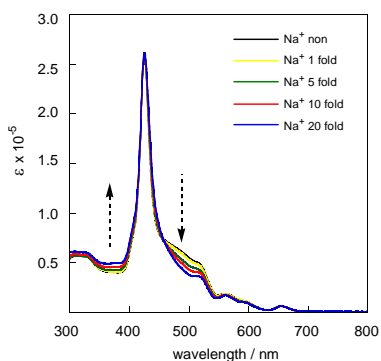


Figure 1. Electronic absorption spectrum of **2**

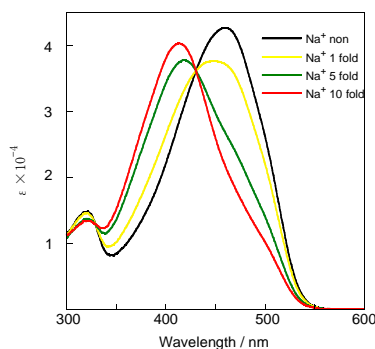


Figure 2. Electronic absorption spectrum of oligothiophene

一方、フラーレンを付加していない二元系化合物と比較すると、非対称 **2** の蛍光スペクトルは、ポルフィリン部由来の蛍光強度が著しく減少していることを示している。これより、ポルフィリンの光励起によってポルフィリン部からフラーレン部への光誘起電子移動が起こっていることが示唆された。また、対称系 **2** にNa⁺を徐々に加えると、ポルフィリン部由来の蛍光強度が増加した (Figure 3)。これは電子吸収スペクトルでの解釈と同様に、錯形成によりオリゴチオフェン部にねじれが生じ、構造変化が起こり、光誘起電子移動が起こりにくくなったことが推測される。

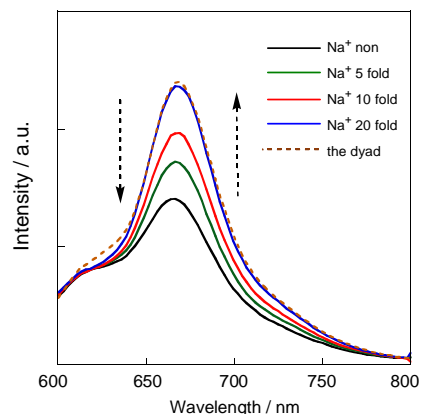


Figure 3. Fluorescence spectra of **2** and the dyad

対称系 **2** の蛍光減衰スペクトル (Figure 4)、過渡吸収スペクトル (Figure 5) より¹Por^{*}-6T-C₆₀からPor⁺+6T-C₆₀⁻への光誘起電子移動はエネルギー的に最も安定なPor-6T⁺+C₆₀⁻に続いて起こることが示唆された。一方、Na⁺を加える前後の過渡吸収スペクトルの比較より、Na⁺を加えた後では、6T⁺ (1250nm) ,C₆₀⁻ (1000nm) 由来のスペクトルが観測されなかった。これより、錯形成によりポルフィリン部からフラーレン部への光誘起電子移動が完全に制御できたと考えられる。

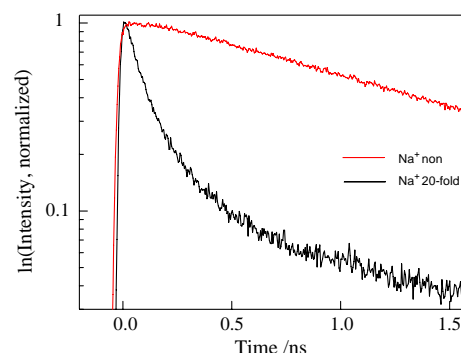


Figure 4. Fluorescence decay spectra of **2**

非対称系 **3** においても、対称系 **2** と同様な各光化学特性の結果が得られた。つまり、対称、非対称系においても、錯形成によるオリゴチオフェン部の構造変化が起こり、光誘起電子移動が完全に制御でき、ゲート機能が付与できたと考えられる。

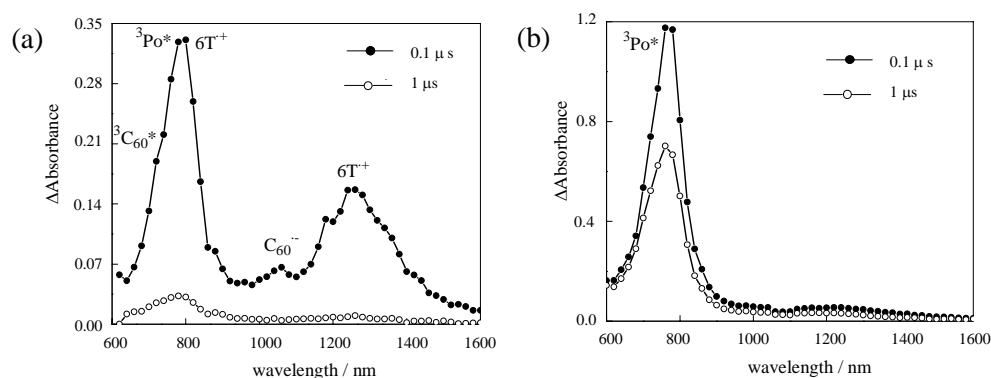


Figure 5. Transient absorption spectra : (a) **2** without sodium perchlorate and (b) **2** with 20-fold sodium perchlorate.

参考文献

- [1] J.Ikemoto, K.Tkimiya, Y. Aso, T.Otsubo, M. Fujitsuka, and O.Ito., *Org.Lett.* **2002**, *3*, 309. T. Nakamura, M. Fujitsuka, Y. Araki, O. Ito, J. Ikemoto, K.Takimiya, Y. Aso, and T. Otsubo, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *198*, 10700.
- [2] 大池、瀧宮、大坪、安蘇、日本化学会第 84 回春季年会予稿集 II、1 G1-05
- [3] 藏田、大池、瀧宮、大坪、安蘇、日本化学会第 85 回春季年会予稿集